THE CATALYSIS OF NICKEL ON THE THERMAL DECOMPOSITION OF METHANE.

By **Bunnosuke YAMAGUTI.**

Received October 1, 1927. Published November 28, 1927.

The catalytic decomposition of methane has been studied by Kunsetzow[1], Sabatier and Sendrens[2], Slater[3] and recently by Cantelo[4]. Nickel is generally known as the most excellent catalyst for hydrogenation and dehydrogenation in organic chemistry. It is, however, to be remarked that the efficiency of the catalyst depends greatly upon the conditions of preparing and reducing of it.

As seen from Cantelo's experiment[4], nickel is the most efficient catalyst also for the thermal decomposition of methane. But it is doubtful whether the conditions to prepare an efficient catalyst may be identical both for methane decomposition and for hydrogenation or not, i.e. whether an catalyst suitable for hydrogenation may be equally efficient for methane decomposition or not. The author has made some investigations on this point.

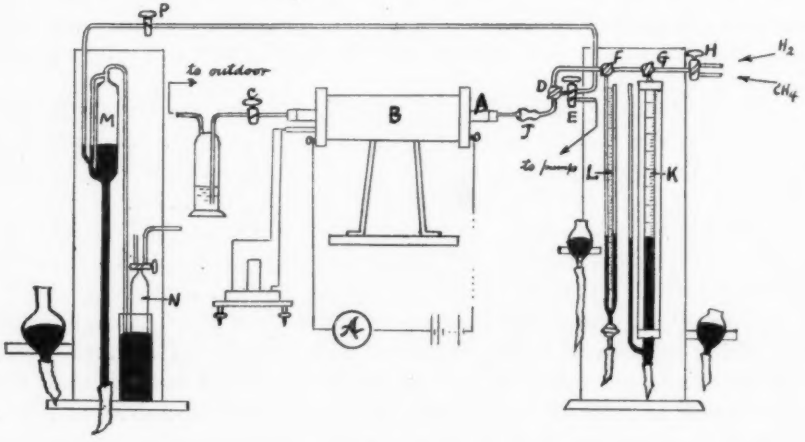


Fig. 1.

(1) *Ber.*, **40** (1907), 2871.
(2) *Ann. chim. phys.*, **4** (1905), 435.
(3) *J. Chem. Soc.*, **109** (1916), 106.
(4) *J. Phys. Chem.*, **28** (1924), 1036.

Experimental Part.

In experiments the author has employed an apparatus shown in Fig. 1 which is practically identical with Slater's apparatus except some modifications.

The boats, filled with definite amounts of powdered catalyst are carefully pushed into the silica tube A (length 400 mm. and internal bore 15 mm.) through the joint J. Hydrogen is then passed through the cocks H, G, F and D for a definite time in order to reduce the catalyst, the silica tube being heated to a desired temperature by means of the electric furnace B. When the reduction finishes, stop-cocks C and F are closed and E opend, the whole is exhausted to a vacuum by an oil pump and further by the Töpler's pump M.

Methane is introduced into the burette K through the cock H. The mercury in the manometer must have been previously raised to the stop-cock F.

In the next place the electric furnace is adjusted by the help of a variable resistance to a desired temperature and then methane is introduced into the tube A through the cocks G and F until the manometer L shows the atmospheric pressure. Immediately, the methane in the tube is decomposed and the manometer L shows a gradual increase of the internal pressure. The reaction is allowed to proceed for the required time (10 minutes), and at the end of it, F is closed and E opened, thus allowing most of the gas to be drawn over into the vacuous portion of the Töpler's pump M.

Lastly, a sample of the gas is pumped out into the burette N and analysed for the determination of hydrogen content in it. The rate and degree of the decomposition of methane on each catalyst can be also examined, although in a rough manner, by observing the manometer L.

As it has been found very convenient for the experimental work to be possible to reproduce catalysts of consistent activity, the author has used the following method to prepare a catalyst according to E.F. Armstrong and T. P. Hilditch.[1] A boiling aqueous sodium carbonate is added in slight exess to a boiling solution of nickel sulphate. The precipitated hydroxide and basic carbonate are collected on a filter and throughly washed, until the filtrate shows no reaction for sulphate or carbonate, and then dried at 100°C.

Before proceeding to the study of the activity of the catalyst, the catalytic effect of the walls of the silica tube and porcelain boats employed has been examined in the absence of catalyst in various temperatures. The results are shown in Table 1.

(1) *Proc. Roy. Soc.* (London), A. **103** (1923), 586.

TABLE. 1.

Reaction temperature	Hydrogen produced	Reaction temperature	Hydrogen produced
600°C	0.2%	850°C	3.4%
650	0.6	900	14.7
700	0.9	950	22.1
750	1.6	1000	37.5
800	2.1		

The amount of hydrogen produced in consequence of the decomposition of methane by the mere catalysis of the walls is thus found to be not more than 15% even at 900°C. and only 3.4% at 850°C.

For reducing the catalyst hydrogen is, in all the experiments, streamed through the tube at the rate of 1 litre per hour, as it has been ascertained by a preliminary experiment that this rate is nearly enough (see Table 2). In this case reducing is conducted at 600°C., streaming hydrogen over one gram of the catalyst for one hour.

TABLE. 2.

Velocity of H_2-stream	Hydrogen produced	Velocity of H_2-stream	Hydrogen produced
$1\ \frac{\text{litre}}{\text{hour}}$	15.60%	$4\ \frac{\text{litre}}{\text{hour}}$	16.01%
2	16.26	5	16.20
3	16.18		

The Effect of Reduction Temperature. The boats, each filled with 1.5 gr. of the catalyst is pushed into the reaction tube, and the catalyst is reduced by passing hydrogen through the tube at various temperature with the velocity of 1 litre per hour.

When the reduction finishes, the temperature of the furnace is raised to 850°C. and the activity of the catalyst is examined, introducing methane in the tube and allowing the reaction to proceed for 10 minutes.

Table 3 and Fig. 2 show the effect of reduction temperature of the catalyst on the yield of hydrogen.

TABLE 3.

Reduction temperature	Hydrogen produced	Reduction temperature	Hydrogen produced
300°C	22.10%	600°C	51.13%
400	32.54	700	48.50
500	41.75	800	46.51

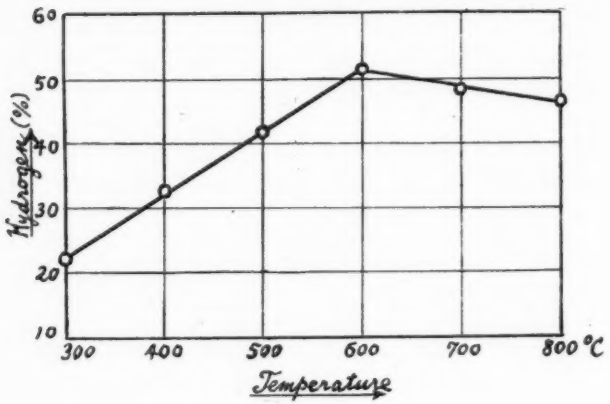


Fig. 2.

The catalyst becomes more active in a notable extent with the increase of reduction temperature until it reaches 600°C., while above this temperature its increase causes, on the contrary, a gradual decrease of activity. In order to give the highest activity to the catalyst, therefore, reduction must be conducted at 600°C. This conclusion is very interesting in contrast with the results obtained by many authors in the studies of hydrogenation where the optimal temperature of reduction has been determined to be about 400°C. and a catalyst reduced at above 500°C. has been generally known to be poor in activity.

The Effect of Reducing Duration. In order to know the effect of reducing duration, each catalyst reduced for different duration is tested on its activity in the same way as above. The result is shown in Table 4. and Fig. 3.

TABLE 4.

Reduction temperature: 600°C.
Reaction temperature: 850°C.
Reaction time: 10 minutes.

Reducing duration	Hydrogen produced	Manometer reading	Reducing duration	Hydrogen produced	Manometer reading
8 hour	45.99%	20 cm.	19 hour	53.55%	24 cm.
10	48.23	23	20	31.00	15
12	51.13	25	22	30.10	14
14	53.09	29	24	30.14	14
16	57.20	32	26	30.08	14
18	63.50	28.5 34.	30	30.20	14

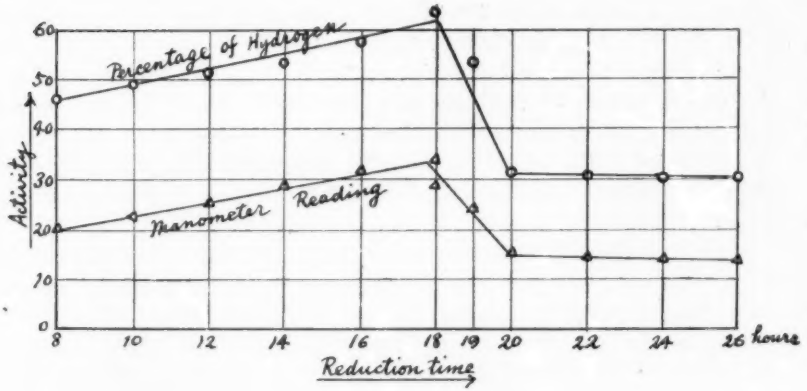


Fig. 3.

It is seen that the activity of the catalyst increases in proportion with duration of the reduction until it reaches to 18 hours, while a little longer reduction than that time causes, on the contrary, a sudden decrease of activity. The highest activity is thus obtained by reducing the catalyst for 18 hours. In order to determine the extent to which the reduction has taken place in the case of the maximum activity, the catalyst is analysed by the ferric chloride method for the determination of nickel in the presence of its oxide[1] and found to contain 79.5 per cent of the total nickel as reduced metallic one.

This result leads to the conclusion that also for the decomposition of methane, a partially reduced nickel catalyst (Ni-NiO) is better than a completely reduced one, what has been already ascertained in the case of hydrogenation by Boswell and other investigators.

The poor activity attained after 20 hours reduction is no more altered by reducing the catalyst further, and this seem to show that at least the surface of it has been completely reduced and accordingly has become very poor in activity.

The lower curve in Fig. 3 indicates the readings of the manometer in the experiments, of course giving a parallel result to that of the analysis.

The Durability of Activity. To study the durability of catalystic activity in an exact manner it is necessary to construct a more suitable apparatus than that described above. However, the author has tried to examine how the activity of the catalyst has been affected by the carbon deposited on its surface in consequence of the decomposition of methane, simply using the same apparatus as in the above cases.

(1) Treadwell-Hall, "Analytical Chemistry," 1919, Vol. 2, p. 612.

Methane is introduced in the tube, as above described, which contains a boat filled with 1 gram of catalyst reduced at 600°C. for 9 hours, and the reaction is allowed to proceed at 850°C. After ten minutes the gas produced by the decomposition of methane is pumped out in the burette by the Töpler's pump and determined the hydrogen contained in it. Methane is again introduced in the same tube and after ten minutes the produced gas is similarly pumped out and analysed. In this manner the process has been repeated 30 times.

In the first time the manometer reading reaches 30 cm. corresponding to 57.5% yield of hydrogen and in the second time it decreases to 29 cm. corresponding to 56.8% hydrogen.

But in all the cases from the third to the thirtieth time, the manometer shows invariably the same reading with the second time, meaning no more decrease of the activity of the catalyst.

As the total quantity of methane used in the repeated reactions amounts to 3.6 litres of which about 40 per cent may be regarded to be decomposed into hydrogen and carbon, the amount of carbon deposited on one gram of the catalyst can be calculated approximately to be 0.6 gram. From this it is perceived that such a quantity of carbon deposit seems to have almost no effect on the activity of the catalyst.

In conclusion the author wishes to express his cordial thanks to Prof. M. Katayama for his valuable advices during the work and also to Mr. Z. Simizu for his earnest assistance.

Aeronautical Research Institute,
Tokyo Imperial University.

ON THE FICTITIOUS HEAT OF SOLUTION OF THALLOUS SULPHATE.

By **Fusao ISHIKAWA.**

Received October 3, 1927. Published November 28, 1927.

If we construct the following two reversible cells and apply the Gibbs-Helmholtz equation to them, we obtain the following relations (1) and (2).

Thallium amalgam saturated 50%	saturated solution with solid thallous sulphate	Hg_2SO_4	Hg	Cell A.
Thallium amalgam saturated 50%	solution of thallous sulphate of any desired concentration	Hg_2SO_4	Hg	Cell B.

for cell A $$Q_A=nF\left\{E_A-T\left(\frac{dE}{dT}\right)_A\right\} \quad \cdots\cdots(1)$$

for cell B $$Q_B=nF\left\{E_B-T\left(\frac{dE}{dT}\right)_B\right\} \quad \cdots\cdots(2)$$

in which Q_A or Q_B represents the quantity of heat corresponding to the chemical reaction in cell A or in cell B when nF of electricity be allowed to pass reversibly through each cell. Now if nF of electricity be taken out of call A and be passed through cell B in the opposite direction, both being carried out in a reversible manner, the chemical change which takes place in the whole system is the dissolution of n equivalents of thallous sulphate in the unlimited quantity of the solution in cell B. The heat corresponding to this change is nothing but the so-called differential heat of solution $(Q)_T$ and is given by the difference of equations (2) and (1).

$$(Q)_T=Q_B-Q_A=nF\left[(E_B-E_A)-T\left\{\left(\frac{dE}{dT}\right)_B-\left(\frac{dE}{dT}\right)_A\right\}\right] \quad \cdots(3)$$

If the saturated solution without the solid salt be used in cell B then $(Q)_T$ must be equal to the fictitious heat of solution $(F)_T$ and equation (3) will be transformed into the following form as in this case $E_A=E_B$,

$$(F)_T=nFT\left\{\left(\frac{dE}{dT}\right)_A-\left(\frac{dE}{dT}\right)_B\right\} \quad \cdots\cdots(4)$$

Besides, the fictitious heat of solution is also derived from the following relation

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_A=\left(\frac{dE}{dT}\right)_B+\left(\frac{dE}{dC}\right)_T\frac{dC}{dT}$$

combining this with equation (4), we obtain

$$(F)_T=nFT\left(\frac{dE}{dC}\right)_T\frac{dC}{dT} \quad \cdots\cdots(5)$$

The author had previously determined the fictitious heat of solution of thallous sulphate at 30°C. on the basis of relations (4) and (5) and the following values had been obtained.[1]

-14.73 cal./gr. (from equation (4))

-14.74 cal./gr. (from equation (5))

With the aid of equation (3) we can determine the differential heat of solution of an anhydrous salt at any desired concentration by measuring the

(1) *Z. physik. Chem.*, **105** (1923), 155. The figures reported previously are corrected as given above owing to the alteration of the atomic weight of thallium.

electromotive forces and their temperature coefficients of cells *A* and *B*, but it is found to my reglet that equation (3) has a very limited scope of application, for the metal of the salt to be considered must show a well defined potential as the electrode, otherwise a large error can not be avoided in the result because equation (3) gives the differential heat of solution as a difference of two figures which are not far apart from each other. In the case of thallous sulphate, though thallium amalgam can show the very good constancy of potential, we can not determine the differential heat of solution in the wide range of concentration owing to its slight solubility, however, we can determine the differential heats of solution at several concentrations quite near to the saturation and then by the slight extrapolation the fictitious heat of solution may be evaluated and it might be without interest to compare the result with the previous one obtained by making use of equations (4) and (5).

Experimental.

The experimental methods had been described in the previous paper and will not be repeated here, only the results obtained being given in the following tables.

Cell *A*. (with the solid salt).

The figures shown in Table 1 were taken from the previous report.

TABLE 1.

Saturated solution, 5.826 gr. of Tl_2SO_4 in 100 gr. of solution at 30°C.

Temperature	Electromotive force (mean)	Calculated	Calc.—Obs.
27.5	1.05823	1.05811	− 0.00012
30.0	1.05889	1.05891	+ 0.00002
32.5	1.05972	1.05971	− 0.00001
35.0	1.06049	1.06051	+ 0.00002
37.5	1.06131	1.06131	0.0
40.0	1.06208	1.06211	+ 0.00003

The figures given in the third column were calculated by the following equation

$$E_A = 1.05891 + 0.000320\,(t-30).$$

Hence the temperature coefficient at 30°C. will be—

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{A,\,30} = 0.00032 \frac{\text{volt}}{\text{degree}}$$

Cell *B*.

(with unsaturated solution of thallous sulphate).

In the following tables C denotes the concentration of the solution expressed in number of grams of solute in 100 gr. of solution.

TABLE 2.

$C = 2.283$

Temperature	Cell 1.	Cell 2.	Mean	Calculated	Calc.—Obs.
25.0	1.07777	1.07774	1.07775	1.07775	0.0
27.5	1.08007	1.08004	1.08005	1.08005	0.0
30.0	1.08236	1.08234	1.08235	1.08235	0.0
32.5	1.08469	1.08468	1.08468	1.08465	− 0.00003
35.0	1.08695	1.08693	1.08694	1.08695	+ 0.00001

The relation between the electromotive force and the temperature can be represented as follows:

$$E = 1.08235 + 0.00092\,(t - 30).$$

Hence

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{2.283} = 0.00092 \frac{\text{volt}}{\text{degree}}$$

TABLE 3.

$C = 3.059$

Temperature	Cell 1.	Cell 2.	Mean	Calculated	Calc.—Obs.
25.0	1.07028	1.07037	1.07033	1.07033	0.0
27.5	1.07251	1.07261	1.07256	1.07256	0.0
30.0	1.07475	1.07484	1.07479	1.07479	0.0
32.5	1.07697	1.07707	1.07702	1.07702	0.0
35.0	1.07918	1.07925	1.07922	1.07925	+ 0.00003

The following equation may be derived from the observed electromotive forces.

$$E = 1.07479 + 0.000892\ (t - 30)$$

which gives

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{3.059} = 0.000892 \frac{\text{volt}}{\text{degree}}$$

TABLE 4.

$C=5.110$

Temperature	Cell 1.	Cell 2.	Mean	Calculated	Calc.—Obs.
25.0	1.05751	1.05750	1.05750	1.05749	− 0.00001
27.5	1.05966	1.05963	1.05964	1.05964	0.0
30.0	1.06181	1.06177	1.06179	1.06179	0.0
32.5	1.06396	1.06393	1.06394	1.06394	0.0
35.0	1.06610	1.06606	1.06608	1.06609	+ 0.00001

The following equation describes the above data.

$$E=1.06179+0.00086\ (t-30)$$

Therefore

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{5.110}=0.00086\ \frac{\text{volt}}{\text{degree}}$$

From the foregoing results we can compute the differential heat of solution of thallous sulphate at each concentration by substituting the numerical values for E_A, E_B, $\left(\frac{dE}{dT}\right)_A$ and $\left(\frac{dE}{dT}\right)_B$ in equation (3). The second column of the following table shows the differential heats of solution thus calculated ($nF=2\times 96494\times 0.2389$) except the last two which are the fictitious heats of solution obtained in the previous investigation.

TABLE 5.

Differential heat of solution per 1 gr. of thallous sulphate.
Temperature 30°C.

Concentration of solution (gr./100 gr. solution)	Differential heat of solution (cal.)	Calculated
2.283	− 14.47	− 14.41
3.059	− 14.38	− 14.48
5.110	− 14.68	− 14.66
5.826	− 14.73 (fictitious heat of solution) − 14.74	− 14.72 (extrapolated)

In such a narrow range of concentration the differential heat of solution may be considered to be a linear function of the concentration and the following equation was obtained by applying the method of least squares to the observed values.

$$(Q)_{30^\circ}=-14.21-0.088\ C$$

The calculated values based on this equation are expressed in the third column of the table. Now by extrapolating the concentration to the saturation ($C=5.826$), the fictitious heat of solution may be obtained which is given in the last line of the same column and is found to be in good agreement with the previous result.

The experiments described in this article were carried out in the Van't Hoff Laboratorium, Utrecht and the author wishes his best thanks to Prof. Ernst Cohen and also to Dr. A. L. Th. Moesveld.

September 1927. The Institute of Physical and Chemical Research, Hongo, Tokyo.

BEMERKUNGEN UEBER DIE ZUSTANDSGLEICHUNGEN DER ADSORBIERTEN PHASE.[1]

Von **Bun-ichi TAMAMUSHI.**

Eingegangen am 6. Oktober 1927. Ausgegeben am 28. November 1927.

I.

Die Gibbsche Gleichung

$$u=-\frac{C}{RT}\frac{d\gamma}{dC} \quad \cdots\cdots(1)$$

kann, wenn die Lösung so weit verdünnt ist, dass wir hier $C=dC$ bzw. $-d\gamma=\gamma_0-\gamma$ setzen können, wobei γ_0 die Grenzflächenspannung des reinen Lösungsmittels und γ die der Lösung bedeutet, in der folgenden Form:

$$(\gamma_0-\gamma)\frac{1}{u}=RT \quad \cdots\cdots(2)$$

gefasst werden. Ferner ist $\gamma_0-\gamma$ gleich dem sogenannten „Gasdruck" P_s, der parallel zur adsorbierenden Fläche auf 1 cm. wirkt, und $\frac{1}{u}$ ist gleich der molaren Oberfläche des Adsorbens A, d.h. diejenige Fläche, an der 1 Mol des gelösten Stoffes adsorbiert wurde. Somit haben wir:

$$P_sA=RT \quad \cdots\cdots(3)$$

Traube[2] hat auf Grund der Analogie zwischen dieser Formel und der

(1) Die Gleichung, die in meiner früheren Arbeiten (diese Zeitschrift, **1** (1926), 185, u. 257) aufgestellt wurde, soll in dieser Mitteilungen noch näher diskutiert werden. Die Bezeichnungen sind dieselben, wie in den vorhergehenden Mitteilungen, wenn das Gegenteil nicht ausdrücklich ausgesprochen wird.

(2) *Lieb. Ann.*, **256** (1891), 27.

Gleichung des idealen Gases, $Pv=RT$ erklärt, dass die Erniedrigung der Grenzflächenspannung des Adsorbens auf der themischen Bewegung der gelösten Molekeln beruhe. Diese Formel ist jedoch, wie Traube bemerkt hat, nur für sehr kleine Werte von P_s gültig, und selbst wenn man für den Gibbschen Film die kinetische Theorie anwenden könnte, lässt sich doch nicht allgemein denken, dass sich die adsorbierten Moleküle im Film vollständig ebenso verhalten wie ein ideale Gas. Die Tatsache in der Traubeschen Versuchen, dass man P_sA/RT für mässig grösse Werte von P_s nicht gleich 1 setzen kann, ist derjenigen ganz ähnlich dass Pv/RT für reale Gase nie gleich 1 ist.

Volmer[1] hat dabei den Flächenbedarfseinfluss der gelösten Moleküle berücksichtigt und die folgende Gleichung thermodynamisch aufgestellt:

$$P_s(A-\beta)=RT \quad \cdots\cdots(4)$$

worin β die von 1 Mol des adsorbierten Stoffes bedeckten Fläche bedeutet. Diese Gleichung ist von Volmer für die Versuche von Traube[2] und Szyszkowski[3] angewandt und es ist gefunden worden, dass die Gleichung für nicht zu hohe Dichten in Übereinstimmung mit der Erfahrung steht.

Aber, wie Langmuir früher bemerkt hat, liegt der Grund dafür, dass ein unlöslicher Film nicht vollständig den Gasdruck aufweist, darin, dass zwischen den Hydrocarbonketten, die in der adsorbierten Phase angeordnet sind, eine Anziehungskraft zur Wirkung kommt. Die Existenz dieser intermolekülaren Kraft……entweder anziehende oder abstossende……kann man allgemein annehmen, wenn die Lösung nicht mehr sehr verdünnt ist. Wenn noch ein Dipolgas z.B. CO_2 an der Oberfläche der Kohle adsorbiert ist, wirkt deutlich eine elektrostatische Abstossungskraft zwischen den Molekülen, über diese Erscheinung wird später noch einmal bemerkt.

Jedenfalls muss man in der Aufstellung der Zustandsgleichung der adsorbierten Phase, ausser der thermischen Energie der gelösten Moleküle noch eine potentiale Energie in der Phase berücksichtigen, und diese Bahauptung stimmt mit der jetzt allgemein vertretenen Ansicht überein, dass die adsorbierten Moleküle in der Grenzfläche in einer bestimmten Orienteirung gelagert sind.

V. Cofman[4] hat aus diesem Gesichtspunkte bemerkt, dass die Variabeln, die den Zustand des adsorbierten Films bestimmen sollen, P_s, A und E sein könnten, die eben P, v und T in der Zustandsgleichung der Gase entsprechen, und somit dass statt der Gleichung (3) die folgende Gleichung gegeben werden könne:

$$P_sA=aE \text{ (oder } aE^2) \quad \cdots\cdots(5)$$

(1) *Z. physik. Chem.*, **115** (1925), 253.
(2) Loc. cit.
(3) *Z. physik. Chem.*, **64** (1908), 385.
(4) *Nature*, **117** (1926), 755.

worin a eine Konstante und E eine neue Variable sei, deren reale Natur, als elektrochemische vermutet, aber noch nicht ganz erklärt geblieben ist.

Hierbei hat Cofman die Variable T ausgeschlossen. Ich möchte lieber annehmen, dass in der Zustandsgleichung der adsorbierten Phase zwei Glieder addiert gedacht werden können, von denen die eine die thermische Bewegung der Moleküle, die andere die potentiale Energie elektrostatischer Natur darstellt. Dann haben wir nun:

$$P_s A = RT + \psi(e) \quad \cdots\cdots(6)$$

worin $\psi(e)$ eine Funktion bedeutet, deren analytische Darstellung nicht ganz einfach ist. Aber nach der Theorie des Dipols können wir den Wert dieser Funktion angeben nämlich:[1]

$$\varphi_d = -\frac{\mu^2}{h^3}(1+\cos^2\theta) \qquad \text{(ohne Polarisation)}$$

oder

$$\varphi_d = -\frac{\mu^2}{h^2}\left[\frac{2}{1-2\varepsilon}\cos^2\theta + \frac{1}{1-\varepsilon}\sin^2\theta\right] \qquad \text{(mit Berücksichtigung der Polarisation)}$$

wobei μ das Moment des Dipols, h der Abstand zwischen beiden Dipolzentren, θ der Winkel, unter welchem die beiden Dipolachsen zur Geraden h geneigt sind, und ε eine Konstante ist, welche die Polarisation des Moleküls vertritt. Cos θ ist gleich null für die adsorbierten Moleküle, und φ_d kann gleich $k\theta_d$ gesetzt werden. Hier ist k die Boltzmannsche Konstante und θ_d ist eine für das Molekül charakteristische Konstante, die eine Dimension der Temperatur hat. Führen wir diesen Ausdruck in die obige Gleichung ein, so haben wir:

$$P_s A = RT + q\theta_d,$$

oder

$$P_s A = \left(1 + \frac{q\theta_d}{RT}\right)RT \quad \cdots\cdots(7)$$

worin q einen anderen Koeffizient bedeutet. Ersetzen wir hierbei $1 + q\theta_d/RT$ durch i, so erhalten wir:

$$P_s A = iRT \quad \cdots\cdots(8)$$

Wir ziehen noch gleichzeitig die Volmersche Korrektur in Betracht, und erweitern die Gleichung[2] zu:

---

(1) E. Jacket, *Fortschr. d. Physik u. phys. Chem.* Bd. **18** (1925).

(2) Für den Fall der Adsorption von Kohlensäure an der Kohle, hat Magnus nach der Dipoltheorie die folgende Zustandsgleichung entwickelt:

$$\left(P_s - \frac{\alpha}{A^2}\right)(A-\beta) = RT$$

wobei $\alpha/A = \varphi_d$ ist, wenn φ_d die gesamte potentiale Energie der wechselseitigen Kraftwirkungen bedeutet. Es ist bemerkenswert, dass in dieser Gleichung die Korrektur für den Druck (wie in der van der Waalschen Gleichung) als eine Funktion der Fläche eingeführt ist. Aber wie man sofort erkennen kann, stimmt die Gleichung, wenn man β gegen A^2 vernachlässigt, mit der Gleichung (9) überein, da i gleich $1+\frac{q\Theta_d}{RT}$ bzw. $1+\frac{\varphi_d}{RT}$ ist. Vergl. A. Magnus, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **158** (1926), 76.

$$P_s(A-\beta)=iRT \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(9)$$

Diese Gleichung ist die, die ich in meiner früheren Arbeiten angenommen habe.

II.

Die Gleichung (9) können wir auch in folgender Form fassen:

$$\frac{P_s A}{RT}=\frac{P_s\beta}{RT}+i \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(10)$$

die, wie man gleich sehen wird, der Amagatschen Gleichung für reale Gase entspricht, und neulich von Rideal[1] für die adsorbierte Phase angewandt wurde. Die folgende Tabelle zeigt die Werte von β und i, die über die Versuche von Traube, Szyszkowski und anderen von den neben bezeichneten Verfasseren gerechnet wurden.

TABELLE.

Stoff	Grenzphase	$\beta\cdot10^{+16}$ Fläche pro Molekül	i	Beobachtet von	Berechnet von
Essigsäure	Wasser-Luft	24.3	.97	Traube	Tamamushi
Propionsäure	„	24.3	.85	„	„
n-Buttersäure	„	24.3	.73	Szyszkowski	Rideal
n-Valeriansäure	„	24.3	.63	„	„
n-Kapronsäure	„	24.3	.43	„	„
Iso-Buttersäure	„	25.1	.78	„	„
Iso-Valeriansäure	„	25.1	.68	„	„
Iso-Kapronsäure	„	25.1	.48	„	„
Iso-Amylalkohol	„	—	.59	„	„
n-Buttersäure	Wasser-Benzol	24—25	1—.95	Harkins u. King	„
tertiär. Butyl-alkohol	Wasser-Queck-silver	24.0	.52	Gony	„
tertiär. Amyl-alkohol	„	28.0	.46	„	„
Rohr Zucker	„	72.7	1.0	„	„
Pyridin	„	26.0	1.0	„	„
Dimethylanilin	Wasser-Benzol	75	.84	Mathews u. Stamm	Ch. Sen[2]
Dimethylanilin	Wasser-Heptan	51	.75	„	„
Essigsaüre	Wasser-Kohle	84	1.73	Schmidt	Tamamushi[3]

(1) Rideal, "An Introduction to Surface Chemistry," Cambridge. (1926), p. 56.
(2) *Phil. Mag.*, [7], **17** (1927), 925.
(3) Loc. cit. Berechnet von der Gleichung (11).

Hierbei die letzte Reihe ist ausgenommen sind die Werte von i nicht grösser als 1. Diese Ergebnisse stimmen mit der Langmuirschen Meinung darin überein, dass zwischen den Ketten der adsorbierten Moleküle eine Anziehungskraft besteht. Und die Tatsache, dass sich der Wert von i mit dem Molekulargewicht der Fettsäuren regelmässig vermindert, deutet darauf hin, dass die wechselseitige Kraftwirkung als ein Mass für die Kapillaraktivität benutzt werden kann.

In der vorhergehenden Arbeit, habe ich von der Gleichung (9) und der Gibbschen Gleichung eine Adsorptionsisotherme, nämlich:

$$\frac{u}{1-u\beta} = KC^{\frac{1}{i}} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(11)$$

abgeleitet und gleicherweise von anderen Gleichungspaaren die Freundlichsche Formel, $u=aC^{\frac{1}{i}}$ gefunden. Wenn i in diesen Isothermen noch einen gleichen physikalischen Sinn, wie oben erläutert wurde, haben kann, so können wir aus den Werten von i, die jetzt immer grösser als 1 sind, behaupten, dass an der Adsorptionsphase z.B. Kohle-Essigsäure, eine abstossende Kraft zwischen den adsorbierten Molekülen zur Wirkung kommen muss. Also, wir sollen dabei eine andere Orientierung der Moleküle annehmen als die, die wir an der Grenzphase Wasser—Gas annehmen konnten. An der Oberfläche der Kohle, verhalten sich die Fettsäuren vielleicht ebenso wie Kohlensäure, die, wie oben gezitiert wurde, von Magnus ausführlich theoretisch behandelt ist. Also auf Grund der dipoltheoretischen Erklärung des Koeffizienten i, kann man die Zustandsgleichung (9) nicht nur für die Grenzphase Flüssig-gasförmig und Flüssig-flüssig sondern auch für die Grenzphase Fest-gasförmig oder -flüssig als allgemein gültig denken. Aber bei Adsorption spielt noch die Natur des Adsorbens eine wichtige Rolle, die im Falle der festen Körper wie Kohle besonders schwer zu definieren ist. Dann ist die ganze Erscheinung nicht so einfach. Die elektrostatische Natur der Adsorptionskraft scheint mir aber noch im allgemeinen nicht zweifelhaft, darüber sollen noch weitere Untersuchungen berichtet werden.

Herrn Prof. M. Katayama bin ich für seine freundlichste Unterstützung zu wärmesten Dank verpflichtet.

September, 1927. Berlin, Deutschland.

A NOTE ON SORPTION.

By Michael TARLÉ.

Received October 21, 1927. Published November 28, 1927.

In spite of the kind reply of Prof. Sameshima[1] I am still maintaining my opinion, that his experiments do not prove the correctness of the dissolution theory of sorption. The fact that the ratio—absorbing capacity : volume of the pores—for various kinds of charcoal is nearly constant, can not be explained by the theory, which considers the process of activation solely as a purification of the charcoal, without paying attention to the change of its structure.

Also one can not agree with the opinion that the grinding increases the surface area. The increase—if any—is extremely small, even if we assume with Prof. Sameshima that the number of particles derived from one cubic centimeter of charcoal is 10^{12}. The magnitude of the total area is not known and might be larger than 100 sq. meter. Lamb, Wilson and Chaney assume that it is equal to 1000 sq. meter for 1 c.c. of active charcoal[2]. If we agree with this figure, the increase of area by grinding, as computed by Prof. Sameshima[3] will amount to 0.03% of the area. But it is useless to make such computations, as we do not know even the order of magnitude of the area. Freundlich says[4]: "···Deshalb ist es auch nicht gesagt, dass ein Zerpulvern des Adsorbens die adsorbierte Fläche vergrössert.···Wenn nur schon vorhandene innere wirksame Oberfläche zu äusserer Oberfläche wird, so macht dies für die Adsorptions-oberfläche nichts aus." What I tried to do in my precedent paper[5] was to show that in any case the grinding has a minimal effect upon the surface. We may assume that the dissolution of a gas plays in some cases a part in the phenomenon of sorption, but it is surely unsuitable to interpret it as a pure dissolution process, independent of the surface of the adsorbens.

Manchurian Arsenal, Moukden, China.

---

(1) This journal **2** (1927), 246.
(2) *J. Ind. Eng. Chem.*, **11** (1919), 427.
(3) Loc. cit.
(4) "Kapillarchemie", 3 ed. (1923), p. 177.
(5) This journal, **2** (1927), 243.

CONDENSATION OF ETHYL ACETOACETATE WITH SODIO-MALONITRILE. A VIEW ON THE EXPLANATION OF SIMILAR REACTIONS.

By Yoshiyuki URUSHIBARA.

Received September 22, 1927. Published November 28, 1927.

H. Rogerson and J. F. Thorpe[1] showed that ethyl sodio-cyanoacetate condenses with ethyl acetoacetate giving the sodium derivative of diethyl α-cyano-β-methylglutaconate $C_2H_5OOC(CN)CH\cdot C(CH_3)=CHCOOC_2H_5$, but diethyl sodio-malonate does not react with ethyl acetoacetate. They explained the reactive nature of the sodium derivative of ethyl cyanoacetate on the assumption that this sodium compound reacts in the enolic form, whereas the corresponding sodium derivative of diethyl malonate is in the ketonic form. Further they indicated that so long as one of the methylene hydrogen atoms in ethyl acetoacetate remains unsubstituted, that is, so long as it is capable of reacting in an enolic form, it possesses the power of combining with ethyl sodio-cyanoacetate.

According to this indication ethyl sodio-cyanoacetate should give diethyl α,γ-dicyano-β-methylglutaconate $C_2H_5OOC(CN)C=C(CH_3)\text{-}CH(CN)COOC_2H_5$, condensing with ethyl cyanoacetoacetate $CH_3CO\cdot CH(CN)COOC_2H_5$; and triethyl α-cyano-γ-carboxy-β-methylglutaconate $(C_2H_5OOC)_2C=C(CH_3)-CH(CN)COOC_2H_5$, condensing with diethyl acetylmalonate $CH_3CO\text{-}CH(COOC_2H_5)_2$. In this way some of the nitrile-esters of the β-methyldicarboxyglutaconic acid might be obtained, which the author intended to synthesize for the studies associated with the investigations on the nitrile-esters of the dicarboxyglutaconic acid.[2]

But from the reaction mixture of ethyl sodiocyanoacetate with ethyl cyanoacetoacetate in absolute alcohol or in benzene the free ethyl cyanoacetate and the sodium derivative of ethyl cyanoacetoacetate were obtained, and no condensation product. The migration of the sodium atom from ethyl cyanoacetate to ethyl cyanoacetoacetate can be explained on the consideration of the relative acidity[3] of these two compounds, the former being less strong than the latter. Hence, though it may be a necessary condition, it is not sufficient for the condensation with ethyl sodio-cyanoacetate that ethyl acetoacetate or its substituted derivatives can react in an enolic form. It

(1) *J. Chem. Soc.*, **81** (1905), 1685. Further cf. *Proc. Chem. Soc.*, **28** (1912), 51 and *J. Chem. Soc.*, **121** (1922), 2216.

(2) This journal, **2** (1927), 278.

(3) "Acidity" means the power of combining with sodium.

must be weaker in acid character than ethyl cyanoacetate. For this reason the condensation which can proceed between ethyl sodio-cyanoacetate and ethyl methyl- or ethyl-acetoacetate[1] did not occur between ethyl sodio-cyanoacetate and ethyl cyanoacetoacetate. The realisation of the condensation seems to depend not so much on the fact that the ethyl cyanoacetate exists in its sodium derivative at the first moment of the reaction, as on the fulfilment of the above condition. Thus Rogerson and Thorpe obtained the same condensation product by the reaction of ethyl cyanoacetate and ethyl sodio-acetoacetate, although in a small yield, as that from ethyl sodio-cyanoacetate and ethyl acetoacetate.

In the previous paper[2] the author showed that the sodium derivative of diethyl $\alpha,\alpha(=\gamma,\gamma)$-dicyanopropylene-$\gamma,\gamma(=\alpha,\alpha)$-dicarboxylate gives an oily substance on acidifying its aqueous solution, but soon the oil dissolves in the mother liquor and colourless crystalline compound is precipitated which is the diethyl $\alpha,\ \alpha(=\gamma,\ \gamma)$-dicarbamylpropylene-$\gamma,\ \gamma(=\alpha,\ \alpha)$-dicarboxylate, $(H_2NCO)_2CH\text{–}CH=C(COOC_2H_5)_2$. In order to investigate whether the combination with water will occur in a compound constituted similarly, it was necessary to synthesize a suitable compound. If ethyl cyanoacetate in Rogerson and Thorpe's condensation can be replaced by malonitrile without causing the hindrance of the reaction, ethyl $\alpha,\ \alpha$-dicyano-β-methylpropylene-γ-carboxylate $(CN)_2CH\text{–}C(CH_3)=CHCOOC_2H_5$ is to be formed, which will resemble in constitution with the above-mentioned compound. Really the condensation of ethyl acetoacetate with sodio-malonitrile gave a sodium compound, which, on treating with acid in an aqueous solution, was transformed into a free nitrile-ester. The latter is an oily substance and has the composition $C_9H_{10}O_2N_2$ as expected from the above constitutional formula. It possesses no tendency of combining with water to form a diamide.

The sodio-malonitrile can not react in the enolic form, but is capable of condensing with ethyl acetoacetate. Therefore, Regerson and Thorpe's explanation of the reactive nature of the sodium derivative of ethyl cyanoacetate does not seem to be appropriate. The sodium derivative of diethyl malonate did not condense with ethyl acetoacetate probably because diethyl malonate is weaker in acid character than ethyl cyanoacetate and was deprived of sodium atom by the latter.

Experimental Part. *Synthesis of Ethyl α,α-dicyano-β-methylpropylene-γ-carboxylate.*

Sodium (2.0 gr.) was dissolved in a small quantity of absolute alcohol and malonitrile (5.6 gr.) was introduced, when a part of the formed sodio-malonitrile crystallised out. On adding ethyl acetoacetate (11.0 gr.) to the

(1) Rogerson and Thorpe, loc. cit
(2) This journal, **2** (1927), 278.

sodio-malonitrile, a clear solution resulted and a large quantity of heat was evolved. The solution was boiled for half an hour on the water bath and evaporated to dryness. A crystalline mass was obtained, which was recrystallised twice from a small amount of water. The aqueous solution of this sodium compound reacts alkaline. The purified sodium compound was dissolved in water and the solution was covered with ether and acidified with dilute hydrochloric acid. The ethereal extract was washed with water and dehydrated with calcium chloride. On evaporating the ether in vacuo, a brown coloured oily substance was obtained, which was well dried in vacuo. 0.3258 Gr. of the substance gave 46.5 c.c. of nitrogen at 26° and 758 mm. 0.2325 Gr. of the substance gave 0.5138 gr. of CO_2 and 0.1169 gr. of H_2O. (Found : N=15.71 ; C=60.29 ; H=5.63. $C_9H_{10}O_2N_2$ requires N=15.73 ; C=60.65 ; H=5.66%.)

The author expresses his hearty thanks to Prof. K. Matsubara for his kind inspection of this paper.

Chemical Institute, Faculty of Science,
Tokyo Imperial University.

ON CARBOLTHIONIC ACIDS AND THEIR ESTERS. PART IV. A NEW METHOD OF FORMATION FOR THIAMIDES AND THIOHYDRAZIDES.

By **Yoshihito SAKURADA.**

Received September 23, 1927. Published November 28, 1927.

Thiamides have hitherto been prepared either by the interaction between amides and phosphorus pentasulphide or by the addition-reaction of nitriles toward hydrogen sulphide. But both methods are not widely applicable, and as the consequence thiamides hitherto known have been very limitted in number.

Now the reactions[1] between carbolthionic esters (thiocarboxylic o-esters) and ammonia or amines, which take place in the ethereal solution so as to yield thiamides, were experimentally confirmed to afford a very widely applicable new method for formation of various thiamides.

(1) *Mem. Coll. Sci. Eng., Kyoto*, 3 (1912), 248.

Phenylhydrazine also reacts upon carbolthionic esters in the ethereal solution just analogously and yields various thiohydrazides many of which are quite new substances hitherto unknown.

Those thiamides and thiohydrazides prepared according to this method are described below.

I. Thiamides.

1. *Thioacetoethylamide,* $CH_3CSNHC_2H_5$. When an ethereal solution of methylcarbolthionic propylester (thioacetic o-propylester) added with some ethylamine was left to stand for a few days it gradually lost its characteristic odour and colour, and a thick yellow oil having a peculiar odour separated out on the bottom of the flask. The oil was purified by washing it repeatedly with ether, and analysed.

0.1324 Gr. the substance gave 0.3136 gr. Ag_2S; S=30.64% (Calc. 31.08).

Thioacetoethylamide is a yellow viscous liquid with a characteristic odour, soluble in alcohol and nearly insoluble in water and ether. When warmed with alkali it decomposes evolving ethylamine.

2. *Thiopropioethylamide,* $C_2H_5CSNHC_2H_5$. This was obtained from ethylcarbolthionic propylester and ethylamine as a yellow viscous liquid resembling the corresponding thioacetamide in every respect.

0.0996 Gr. the substance gave 0.2131 gr. Ag_2S; S=27.68% (Calc. 27.36).

3. *Thiobenzo-ethylamide,* $C_6H_5CSNHC_2H_5$. This was prepared from phenylcarbolthionic butylester and ethylamine. It is also a yellow viscous liquid.

4. *Thiophenylaceto-ethylamide,* $C_6H_5CH_2CSNHC_2H_5$. This thiamide was also obtained as a yellow viscous liquid by the action of ethylamine upon benzylcarbolthionic isoamylester.

0.2184 Gr. the substance gave 0.2948 gr. Ag_2S; S=17.46% (Calc. 17.89).

5. *Thioparatolu-ethylamide,* $C_7H_7CSNHC_2H_5$. Paratolylcarbolthionic propylester and ethylamine were used for the preparation of the thiamide which was also found to be a yellow thick oil.

0.0159 Gr. the substance gave 0.0212 gr. Ag_2S; S=17.25% (Calc. 17.89).

6. *Thioaceto-isobutylamide,* $CH_3CSNHC_4H_9$. When prepared from methylcarbolthionic isoamylester and isobutylamine it was obtained as a yellow coloured oily substance.

0.1235 Gr. the substance gave 0.2293 gr. Ag_2S; S=24.02% (Calc. 24.44).

7. *Thiopropio-isobutylamide,* $C_2H_5CSNHC_4H_9$. For the preparation ethylcarbolthionic butylester and isobutylamine were used, and it was obtained as a yellow thick oil.

0.1048 Gr. the substance gave 0.1796 gr. Ag_2S ; S=22.17% (Calc. 22.08).

8. *Thiobenzo-isobutylamide,* $C_6H_5CSNHC_4H_9$. This was obtained as a yellow crystalline substance when phenylcarbolthionic methylester was treated with isobutylamine. It was purified by recrystallizing from a mixture of alcohol and ether, in the former of which it is very soluble while in the latter hardly soluble.

0.1417 Gr. the crystal gave 0.1783 gr. Ag_2S ; S=16.28% (Calc. 16.60).

9. *Thiophenylaceto-isobutylamide,* $C_6H_5CH_2CSNHC_4H_9$. This was prepared from benzylcarbolthionic isobutylester and isobutylamine. A very viscous yellow liquid.

0.1702 Gr. the substance gave 0.2041 gr. Ag_2S; S=15.51% (Calc. 15.47).

10. *Thioparatolu-isobutylamide,* $C_7H_7CSNHC_4H_9$. Paratolylcarbolthionic butylester and isobutylamine were used for the preparation. Yellow crystals with a peculiar odour.

0.0434 Gr. the crystal gave 0.0512 gr. Ag_2S ; S=15.26% (Calc. 15.47).

11. *Thioaceto-isoamylamide,* $CH_3CSNHC_5H_{11}$. This was prepared from methylcarbolthionic isobutylester and isoamylamine. A yellow thick liquid having a peculiar smell.

0.0702 Gr. the substance gave 0.1193 gr. Ag_2S ; S=21.99% (Calc. 22.08).

12. *Thiopropio-isoamylamide,* $C_2H_5CSNHC_5H_{11}$. Ethylcarbolthionic isoamylester and isoamylamine were used for this preparation and the amide was obtained as a yellow liquid.

0.0847 Gr. the substance gave 0.1306 gr. Ag_2S ; S=19.95% (Calc. 20.14).

13. *Thiobenzo-isoamylamide,* $C_6H_5CSNHC_5H_{11}$. For the preparation phenylcarbolthionic isoamylester and isoamylamine were used. It is a yellow crystalline substance.

0.1037 Gr. the crystal gave 0.1252 gr. Ag_2S ; S=15.62% (Calc. 15.47).

14. *Thiophenylaceto-isoamylamide,* $C_6H_5CH_2CSNHC_5H_{11}$. This was obtained from benzylcarbolthionic ethylester and isoamylamine as a yellow viscous liquid.

0.1894 Gr. the substance gave 0.2144 gr. Ag_2S ; S=14.64% (Calc. 14.49).

15. *Thioparatolu-isoamylamide,* $C_7H_7CSNHC_5H_{11}$. The thiamide was produced as a yellow crystalline substance when paratolylcarbolthionic methylester was treated with isoamylamine in an ethereal solution.

0.1042 Gr. the crystal gave 0.1143 gr. Ag_2S ; S=14.19% (Calc. 14.49).

II. Thiohydrazides.

Many thiohydrazides described below were prepared from carbolthionic esters by treating the latter with phenylhydrazine. They are all crystalline

solids of light yellow colour easily decomposed by alkali and acid.

1. *Thioacetophenylhydrazide*, $CH_3CSNHNHC_6H_5$.
   0.0538 Gr. the substance gave 0.0801 gr. Ag_2S; S=19.26% (Calc. 19.29).
2. *Thiopropiophenylhydrazide*, $C_2H_5CSNHNHC_6H_5$.
   0.1323 Gr. the substance gave 0.1837 gr. Ag_2S; S=17.96% (Calc. 17.79).
3. *Thiobenzophenylhydrazide*, $C_6H_5CSNHNHC_6H_5$.
   0.0148 Gr. the substance gave 0.0159 gr. Ag_2S; S=13.90% (Calc. 14.05).
4. *Thiophenylacetophenylhydrazide*, $C_6H_5CH_2CSNHNHC_6H_5$.
   Not analysed.
5. *Thioparatoluphenylhydrazide*, $C_7H_7CSNHNHC_6H_5$.
   0.0242 Gr. the substance gave 0.0249 gr. Ag_2S; S=13.31% (Calc. 13.23).

The writer takes this opportunity of warmly thanking Professor M. Matsui for his kind assistance and encouragement throughout the work.

Chemical Institute, Faculty of Science,
Kyoto Imperial University.

ÉTUDES DE DÉRIVÉS DU FURFURAL.
V. ACTION DES COMPOSÉS ORGANOMAGNÉSIENS SUR LES CÉTONES FURYLIQUES ET CONSTITUTION DE LA FURYLIDÈNE-MÉTHYLÉTHYLCÉTONE.

Par **Itizo KASIWAGI.**

Reçu le 10 octobre 1927. Publié le 28 novembre 1927.

Le but de ce travail est (i) d'étudier l'influence du noyau furanique sur l'activité chimique du groupement carbonyle de quelques cétones furyliques saturées,[1] quand elles sont soumises à l'action des composés organomagnésiens, et (ii) d'appliquer le resultat ainsi obtenu pour constater la constitution de la furylidène-méthyléthylcétone.

Quant à l'action des composés organomagnésiens sur les dérivés furaniques, Douris a fait réagir l'halogénure d'éthylmagnésium sur le furfural,[2] et il a obtenu le furyl-éthyl-carbinol. Asahina et ses élèves ont préparé des cétones furyliques correspondant à la formule

(1) Sur la terminologee voir ce journal, 1 (1926), 147.
(2) *Compt. rend.*, 157 (1913), 722.

$$F\text{–}CO\text{–}R^{(1)}$$

à partir de la pyromuconitrile et des composés organomagnésiens.[2] Plus tard R. Adams en collaboration avec J. S. Pierce a obtenu le furyl-éthyl-carbinol et le furyl-n-butyl-carbinol par l'action des composés alcoylmagnésiens sur le furfural.[3]

D'après ces études, il semble que les composés organomagnésiens réagissent normalement sur les dérivés furaniques, comme le furfural et la pyromuconitrile - c'est à dire que le noyau a peu d'influence sur le groupement carbonyle, et que celui-ci retient sa fonction vis-à-vis des composés organomagnésiens.

De notre expérience nous avons pu tirer la même conclusion : les furyl-éthyl-alcoyl-cétones et ses dérivés donnent avec les composés organomagnésiens les alcools tertiaires

$$F\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}CO\text{–}R' + Mg\begin{matrix}R\\X\end{matrix} \longrightarrow F\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}\overset{\displaystyle R'}{\underset{\displaystyle R}{C}}\text{–}OH$$

Le rendement a été toujours satisfaisant. Dans ce mémoire les cétones non-saturées du type F–CH=CH–CO–R sont exclues, car le groupement carbonyle voisin d'une double liaison réagit différemment que celui des cétones saturées, et nous reviendrons ailleurs sur ce sujet.

La tendance à se deshydrater des alcools ainsi obtenus croit avec les poids moléculaires, et elle est considérable chez les alcools ayant une chaine ramifiée en position *a* du groups hydroxylé. Nous y reviendrons plus loin.

En ce qui concerne la constitution de la furylidène-méthyléthylcétone que nous avons obtenue en condensant le furfural avec la méthyléthylcétone sous l'action de l'alcali caustique[4] à coté du dérivé bifurylique

$$F\text{–}CH=CH\text{–}CO\text{–}\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{}{C}}=CH\text{–}F,^{(5)}$$

nous avons adopté *provisoirement* la constitution suivante :

$$F\text{–}CH=CH\text{–}CO\text{–}CH_2\text{–}CH_3$$

simplement à cause de son analogie avec la benzaldéhyde, qui, d'après Harries et Müller,[6] donne avec la méthyléthylcétone en *présence de l'alcali caustique* la phényl-1-pentène-1-one-3 :

---

(1) Ce journal, **2** (1927), 110.
(2) *Arch. Pharm.*, **252** (1914), 341.—*Jour. Pharm. Soc. Japan*, **447** (1919). 357.
(3) *J. Am. Chem. Soc.*, **47** (1925), 1100 et 1102.
(4) Ce journal **1** (1926), 92.
(5) Recemment nous avons réussi á faire cristalliser ce corps. Ce fait indique que les atomes d'hydrogène des deux cotés du carbonyle de la cétone condensante sont remplaçables.
(6) *Ber.*, **35** (1902), 967.

$$C_6H_5\text{–}CH\text{=}CH\text{–}CO\text{–}CH_2\text{–}CH_3,$$

tandis qu'elle forme, au contraire, *avec le chlorure d'hydrogène* comme catalyseur la phényl-4-méthyl-3-butène-3-one-2 :

$$C_6H_5\text{–}CH\text{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}\text{–}CO\text{–}CH_3$$

isomère de la première.

Quant au furfural, nous avons préféré l'alcali caustique comme agent de condensation au chlorure d'hydrogène, car celui-ci ouvrirait le noyau furanique.[1] L'aldéhyde réagira sur la méthyléthylcétone de duex façons possibles:

$$F\text{–}CHO + CH_2\text{–}CO\text{–}CH_2\text{–}CH_3 \begin{cases} \nearrow F\text{–}CH\text{=}CH\text{–}CO\text{–}CH_2\text{–}CH_3 \quad (I) \\ \searrow F\text{–}CH\text{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}\text{–}CO\text{–}CH_3 \quad (II) \end{cases} \begin{cases} \searrow \\ \nearrow \end{cases} F\text{–}CH\text{=}CH\text{–}CO\text{–}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}\text{=}CH\text{–}F$$

A quelle formule des deux (I) ou (II) correspond la furylidène-méthyléthylcétone que nous avons préparée ? Pour y répondre, voici l'explication de la réaction précédente : étant hydrogénée par l'amalgame de mercure, la furylidène-méthyléthylcétone donne la dihydrofurylidène-méthyléthylcétone, réaction représentée par une des formules suivante :

$$F\text{–}CH\text{=}CH\text{–}CO\text{–}CH_2\text{–}CH_3 \longrightarrow F\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}CO\text{–}CH_2\text{–}CH_3 \qquad (III)$$

$$\text{ou} \quad F\text{–}CH\text{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}\text{–}CO\text{–}CH_3 \longrightarrow F\text{–}CH_2\text{–}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}\text{–}CO\text{–}CH_3 \qquad (IV)$$

Le dihydrure ainsi obtenu[2] doit être l'un ou l'autre (III) ou (IV).

Comme nous l'avons écrit plus haut, ce dihydrure réagit normalement avec les composés organomagnésiens : l'iodure de méthyle donne le dihydrofurylidène-*diméthyl*-éthylcarbinol, tandis que le bromure d'éthyle le transforme en dihydrofurylidène-méthyl-*diéthyl*-carbinol. Le premier alcool a une constitution répondant à l'une des deux formules ci-desous :

$$F\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}\overset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}}}\text{–}CH_2\text{–}CH_2 \quad (V) \qquad \text{ou} \qquad F\text{–}CH_2\text{–}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}\text{–}\overset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}}}\text{–}CH_3 \quad (VI)$$

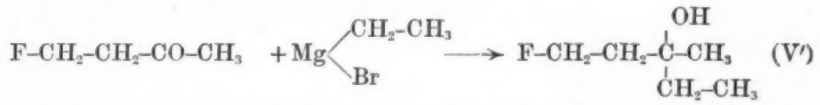
et le second à (VII) ou (VIII) :

$$F\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}\overset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{\underset{\displaystyle CH_2\text{–}CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}}}\text{–}CH_2\text{–}CH_3 \quad (VII) \qquad \text{ou} \qquad F\text{–}CH_2\text{–}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}\text{–}\overset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{\underset{\displaystyle CH_2\text{–}CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}}}\text{–}CH_3 \quad (VIII)$$

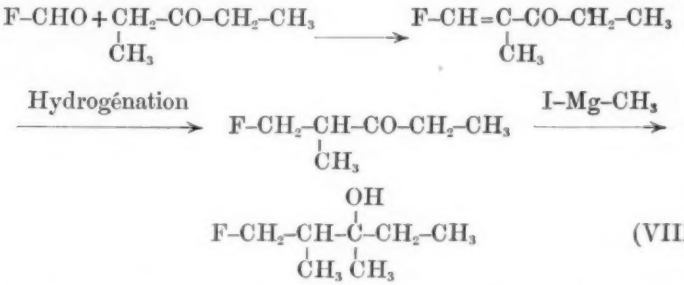
(1) W. Marckwald, *Ber.*, **20** (1887), 2813; E. A. Kehrer et E. Hofacker, *Ann.*, **294** (1897), 163; E. A. Kehrer et P. Igler. *Ber.*, **32** (1899), 1176; Thiele et Landers, *Ann.*, **369** (1909) 300.

(2) Ce journal, **1** (1927), 93.

Cependant on peut préparer l'alcool exactement de la formule (V) à partir de la furylbutanone et du bromure d'éthyle :



De plus on peut obtenir facilement aussi le composé (VIII) similairement que (V'), à partir de la furyl-1-méthyl-2-penténone-3, qui est formée par condensation du furfural avec la diéthylcétone[1] :



Pour comparer les composés donnés plus haut, voici le résultat expérimental:

TABLE 1.

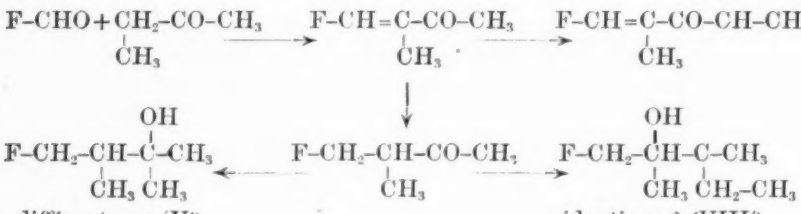
Substance	Points d'ébullition	d_4^{25}	n_D^{26}	Réfraction moléculaire	
				calc.	trouv.
(V) ou (VI)	82.5° sous 3.5 mm.	0.9923	1.4779	48.42	47.92
(VII) ou (VIII)	90-91.5° sous 3 mm.	0.9892	1.4800	53.03	42.26
(V')	83.5-84.5° sous 2 mm.	0.9926	1.4780	48.42	47.91
(VIII')	93° sous 3.5 mm.	0.9895	1.4800	53.03	52.25
Tous les composés sont incolores et possèdent une odeur camphrée très agréables, qui ne permet pas de les distinguer.					

La phényluréthane formée avec l'isocyanate de phényle sur (V) ou (VI) fond à 91-91.5°, et celle de (V') à 84-84,5°, tandis que le mélange des deux fond déjà vers 70°. Cependant les uréthanes de (VII) ou (VIII) et de (VIII') ne se forment pas avec la même facilité que celles de (V) ou (VI) et de (V'), mais les alcools perdent une molécule d'eau, qui donne, avec l'isocyanate de phényle, la diphénylurée symétrique.

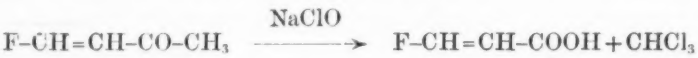
Ainsi on établit que l'alcool obtenu de la dihydrofurylidène-méthyléthylcétone avec le bromure d'éthylmagnésium soit le composé (VIII), et non le

(1) Loc. cit.

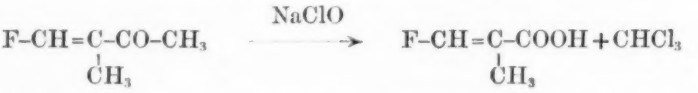
composé (VII). Par consequent, la furylidène-méthyléthylcétone est la méthyl-2-furyl-1-butène-1-one-3 répondant à la formule (II). On peut donner ci-dessous comme résumé le cours des réactions que la furylidène-méthyl-éthylcétone subit :



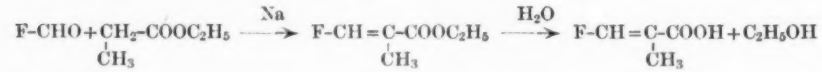
De plus on arriva aux même conclusions, quand on oxyde la furylidène-méthyléthylcétone par l'hypochlorite. C'est la méthode d'après laquelle Ludwig Diehl et Alfred Einhorn préparèrent en 1885 l'acide cinnamylidène-acétique et ses dérivés à partir de la cinnamylidène-acétone et de ses dérivés.[1] J'ai trouvé la méthode applicable également à la série furanique, p. e. la furylidène-acétone s'oxyde en furylacrylique et chloroforme :



Les composés aromatiques contenant CH_3 lié au carbon voisin du groupement acétyle se comportent d'une façon analogue, en donnant les acides α-méthyles.[2] La furylidène-méthyléthylcétone, identique à la furyl-méthyl-buténone, donnerait naissance à l'acide méthyl-α-acrylique :



En vérité la réaction semble avoir eu lieu suivant la formule, mais la cétone s'est décomposée plus profondément, et, par conséquent, le rendement en était pauvre. Pour l'identification, nous avons préparé ce même acide en condensant le furfural avec le propionate d'éthyle sous l'action de sodium métallique suivant la méthode donnée par Claisen qui prépara le furylacrylate d'éthyle à partir du furfural et de l'acétate d'éthyle[3]:



(1) *Ber.*, **18** (1885), 2325.
(2) R. Stoermer et R. Wehln, *Ber.*, **35** (1902), 3551; K. Iwamoto, ce journal, **2** (1927), 54.
(3) Claisen, *Ber.*, **24** (1891), 143.

Le mélange des deux acides ainsi obtenus fond à la même température que les deux, mais le mélange du premier acid et de l'acide furylacrylique fond beaucoup plus bas.

En résumé, il est remarquable que le furfural se comporte différemment que la benzaldéhyde pour la condensation avec la butanone, et ceci est attribuable aux propiétés différentes des noyaux furanique et benzénique.

Partie experimentale.

Action de l'iodure de méthylmagnésium sur la furylbutanene.—Dans un ballon muni d'un réfrigérant reversible, on introduit 1,5 gr. de magnésium et de l'éther, puis on fait tomber goutte à goutte l'iodure de méthyle. Quand le métal a entièrement disparu, on ajoute peu à peu 6 gr, de furylbutanone dissoute dans de l'éther. On chauffe ensuite à l'ébullition pendant quelques heures, et, après avoir refroidi, on décompose le produit de réaction, en le versant sur une solution glacée de chlorure d'ammoniaque. On lave la solution éthérée avec de l'eau et on la sèche sur du sulfate de sodium anhydre. En fractionnant sous pression de 12 mm., on a obtenu 5 gr. d'huile incolore, bouillant à 99–102° qui est douée d'une odeur camphrée très agréable. Cette huile bout à 93.5–94° sous 8 mm.

Analyse. Trouvé : C=69.71 H=9.09% Calc. pour $C_9H_{14}O_2$:
C=70.12 H=9.11%

Réfraction moléculaire. $d_4^{25}=0.9972$, $n_D^{25}=1.4745$ (Abbe).
R. M. : trouvée, 43.44. Calc. pour $C_9H_{14}O'O'F_2$, 43.80. Dépression, 0.36.
La réaction a donc marché normalement :

$$F\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}CO\text{–}CH_3 + I\text{–}Mg\text{–}CH_3 \rightarrow F\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle OMgI}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}\text{–}CH_3 \rightarrow F\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}\text{–}CH_3$$

Phényluréthane de cet alcool, $C_6H_5\text{–}NH\text{–}CO\text{–}O\text{–}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}F$ — Elle s' obtient en chauffant le melange équimoléculaire de cet alcool et d'isocyanate de phényle pendant quelques heures. Recristallisée dans de l'alcool, on a plaques tétragonales, incolores, fondant à 126.5–127°.

Analyse. Trouvé : N=4.9% Calc. pour $C_{16}H_{19}O_3N$: N=5.1%

Acétate, $F\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}\text{–}O\text{–}CO\text{–}CH_3$[1]—Une huile d'odeur rance, bouillant à

(1) D'après le méthode de J. Houben (*Ber.*, **39** (1906), 1736).

83–85 sous 3 mm. Rendement pauvre. $d_4^{25}=1{,}0188$ $n_D^{25}=1{,}4583$.

Action du bromure d'éthylmagnésium sur la furylbutanone.—La furylbutanone est traitée similairement par le bromure d'éthylmagnésium, et on en a obtenu une huile incolore bouillant à 83.5–84.5° sous 2 mm. Cette huile possède une odeur agréable comme la précédente.

Analyse. Trouvé : C=71.15, H=9.71%. Calc. pour $C_{10}H_{16}O_2$: C=71.43, H=9.42%

Réfraction moléculaire. $d_4^{25}=0.9926$, $n_D^{25}=1.4780$,

R. M. : trouvée, 47.91. Calc. pour $C_{10}H_{16}O'O'F_2$, 48.42. Dépression 0.51.

Cett substance est donc le furyl-1-méthyl-3-pentanol-3,

$$F\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}(CH_3)(CH_2\text{–}CH_3)$$

que nous avons numéroté (V').

Phényluréthane, $C_6H_5\text{–}NH\text{–}CO\text{–}O\text{–}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}(CH_2\text{–}CH_3)\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}F$ — Aiguilles fines blanches, fusible à 84.5–85°, et cristallisable dans l'alcool.

Action de l'iodure de methylmagnésium sur la dihydrofurylidène-méthyléthylcétone.—Dans un mémoire précédent, j'ai montré la méthode d'obtenir la furylidène-méthyléthylcétone ainsi que son dihydrure.[1] A partir de celui-ci nous avons obtenu au moyen de l'iodure de méthyimagnésium un alcool, dihydrafurylidène-*diméthyl*-éthyl-carbinol, que nous avons numéroté (V) ou (VI). On a 7 gr. de cet alcool de 9 gr. de la cétone.

Analyse. Trouvé : C=71.27, H=9.29%. Calc. pour $C_{10}H_{16}O_2$: C=71.43, H=9.52%.

Réfraction moléculaire. $d_4^{25}=0.9923$, $n_D^{25}=1.4779$.

R. M. : trouvée, 47.92. Calc. pour $C_{10}H_{16}O'O'F_2$, 48.42. Dépression, 0.50.

Cet alcool est une huile incolore douée d'une odeur camphrée agréable. Le point d'ébullition est 82.5° sous 3.5 mm.

Phényluréthane, $C_6H_5\text{–}NH\text{–}CO\text{–}O\text{–}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}(CH_2\text{–}CH_3)\text{–}CH\text{–}CH_2\text{–}F$ — Poudre blanche, fusible à 91–91.5°. Cristallisable dans l'alcool.

Action du bromure d'éthylmagnésium sur la dihydrofurylidène-méthyléthylcétone.—Ayant traité similairement le dihydrure avec le bromure d'éthylmagnésium, nous avons obtenu un alcool, dihydrofurylidène-méthyl-*diéthyl*-carbinol, qui a été numéroté (VII) ou (VIII). Cet alcool est

(1) Loc. cit.

une huile sans couleur, bouillant à 90–91.5° sour 3 mm. et douée d'une odeur semblable aux précédentes.

Analyse. Trouvé : C = 72.47, H = 9.83%. Calc. pour $C_{11}H_{18}O_2$: C = 72.53, H = 9.89%.

Réfraction moléculaire. $d_4^{25} = 0.9892$, $n_D^{25} = 1.4800$.

R. M. : trouvée, 52.26. Calc. pour $C_{11}H_{18}O'O'F_2$, 53.03. Dépression, 0.77.

Action de l'isocyanate de phényle sur cet alcool,—Cet alcool ne forme pas l'uréthane avec l'isocyanate de phényle comme ses homologues inférieurs, mais il perd une molécule d'eau, qui forme avec l'isocyanate de phényle la diphénylurée symétrique. Nous n'avons pas encore réussi à obtenir la phényluréthane, même quand nous avons fait réagir les deux réactifs dans la solution d'éther de pétrole de laquelle s'est déposé la diphénylurée.

Action de l'iodure de methylmagnésium sur la furyl-méthyl-pentanone.—La furyl-1-méthyl-2-pentanone-3 donne avec l'iodure de méthylmagnésium un alcool, furyl-1-diméthyl-2.3-pentanol-3, désigné par (VIII'). Il est une huile d'odeur très agréable, bouillant à 93° sous pression de 3.5 mm. peu près constamment.

Analyse. Trouvé : C = 62.67, H = 10.40%. Calc. pour $C_{11}H_{18}O_2$: C = 72.53, H = 9.89%.

Réfraction moléculaire. $d_4^{25} = 0.9895$, $n_D^{25} = 1.4800$.

R. M. : trouvée, 52.25. Calc. pour $C_{11}H_{19}O'O'F_2$, 53.03. Dépression, 0.78.

Action de l'isocyanate de phényle sur cet alcool,—Il ne forme pas l'uréthane avec l'alcool ainsi obtenu ni directement ni en milieu d' éther de pétrole, mais il deshydrate l'alcool, en donnant la diphénylurée symétrique.

Oxydation de la furyl-buténone par l'hypochlorite de sodium. On chauffe un mélange de furyl-buténone et d'une solution aqueuse d' hypochlorite de sodium formé par le chlorure de chaux et le carbonate de sodium jusqu'au moment où le chloroforme finit de se dégager. La buténone se dissout dans la solution comme l'oxydation se poursuit. Le chauffage dure presque une heure. Ayant été refroidie et filtrée, la solution est acidulée par le gas SO_2, en déposant une masse blanche qui fond à 139.5–140°, après avoir été recristallisée dans de l'eau chaude. On a 60 pour 100 du rendement théorique.

Analyse. Trouvé : C = 60.87, H = 4.28%. Calc. pour $C_7H_6O_3$: C = 60.87, H = 4.35%.

Cette substance est donc l'acide furyl-acrylique, F–CH=CH–COOH.

Oxydation de la furylidène-méthyléthylcétone par l'hypochlorite de sodium.—Nous avons montré que la furylbuténone s'oxyde facilement en acide furyt-acrylique par l'hypochlorite de sodium. La furylidène-méthyléthylcétone, son homologue, est donc soumise à l'oxydation à la même façon.

On la chauffe avec une solution d'hypochlorite pendant deux heures, et on a une masse grise, fondant à 86° environ. Fn décolorant avec du noir animal et en recrystallisant dans de l'eau chaude, on a une masse cristalline sans couleur, fusible à 110.5–111°. Rendement très pauvre.

Pour établir la constitution de cette substance, nous avons mesuré les points de fusion pe ses mélanffes avec les échantillons de constitutions connues.

1° Un mélange avec de l'acide furylacrylique s'est ramoli déjà vers 90° et a fondu complètement à 130°.

2° Un autre avec de l'acide furyl-méthyl-α-acrylique fond à 114–115°.

Ainsi nous avons pu constater que ce produit d'oxydation est identique à l'acide furyl-méthyl-α-acrylique, F–CH=C–COOH. L'acide furyl-méthyl-
α-acrylique que nous sommes servi pour constater de la constitution est obtenu à la façon suivante.

Acide furyl-méthyl-α-arylique, F–CH=C–COOH D'après la méthode de
Claisen,[1] pour préparer l'éther-sel d'acide furyl-acrylique par la condensation du furfural avec l'acétate d'éthyle, on met un atome de sodium métallique dans cinq molécules d'éther-sel propionique refroidis dans de l'eau glacée, et on fait tomber goutte à goutte une molécule de furfural. Ayant abondonné pendant la nuit, on décompose le produit de réaction, en ajoutant une molécule d'anhydride acétique. On le lave avec du carbonate de sodium, et avec de l'eau, et on le sèche avec du sulfate de sodium. Par réctification on a une huile bouillant à 103–104° sous 4.5 mm.

Analyse. Trouvé : C=66.75, H=6.97%. Calc. pour $C_{10}H_{12}O_3$:
C=66.67, H=5.67%.

Cette substance est donc le furyl-méthyl-α-acrylate d'éthyle, F–CH=C–$COOC_2H_5$ et possède la propriété optique suivante :

Réfraction moléculaire. $d_4^{25}=1.0800$, $n_D^{25}=1.5418$.

R. M. : trouvée, 52.44. Calc. pour $C_{10}H_{12}O''O'_2F_3$, 48.08. Exaltation, 4.36.

L'exaltation considérable est bien concordante avec la constitution de l'éther-sel.

Par saponification avec de la potasse alcoolique, on a l'acide libre, aiguilles blanches fines, et fusibte à 115–115.5°. Par recristallisation dans de l'eau chaude, il fond à 116°.

Analyse. Trouvé : C=63.63, H=5.84%. Calc. pour $C_8H_8O_3$:
C=63.16, H=5.26%.

(1) Loc. cit.

On s'est servi de cet acide pour l'identificotion pour l'acide, produit d'oxydation de la furylidène-méthyléthylcétone.

Difuryl-1·5-méthyl-2-pentadièn-1·4-one-3, $F-CH=C(CH_3)-CO-CH=CH-F$

En enlevant la furylidène-méthyléthylcétone[1] par distillation, on a un résidu visqueux. Jusqu'à ce moment nous n'avons pas pu le cristalliser. Mais par distillation soignée, on sépare complètement si possible la cètone monofurylée que le résidu, en évitant même le signe de décomposition par surchauffage. Le résidu, étant abondonné dans une glacière, va cristalliser, et ensuite on met la masse cristallisée sur une plaque poreuse. On a des prismes jaunes, fusibles à 61°.

Analyse. Trouvé : C = 73.14, H = 5.31%. Calc. pour $C_{14}H_{12}O_3$: C = 73.68, H = 5.26%.

Cette substance est recristallisable dans l'alcool éthylique, et se brunit à la longue.

Résumé.

1. Les composés du type $F-CH_2-CHR-CO-R'$ se comportent normalement, quand ils sont soumis à l'action des composés organomagnésiens, en donnant les alcools tertiaires du type $F-CH_2-CHR-C(OH)(R')(R)$

2. La furylidène-méthylcétone, produit de condensation du furfural avec la méthyléthylcétone, est trouvée répondre à la formule $F-CH=C(CH_3)-COCH_3$, et non pas à $F-CH=CH-CO-CH_2-CH_3$.

3. Les cétones furyliques non saturées, $F-CH=CR-CO-CH_3$ sent oxydable par l'acide hypochloreux en milieu alcalin en acides furyl-acryliques, $F-CH=CR-COOH$.

4. Le furfural condense avec le propionate d'éthyle en présence de sodium métallique en acide furyl-méthyl-α-acrylique.

5. La difuryl-méthyl-penta-diénone a été isolée du résidu que l'on obtient du produit de condensation du furfural avec la méthyléthylcétone duquel on a enlève la furylidène-méthyléthylcétone.

Haute ecole polytechnique de Yokohama.

(1) Loc. cit.